

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1602.01

REC'D 02 MAR 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 3月 28日

出願番号

Application Number:

特願2000-089972

出願人

Applicant(s):

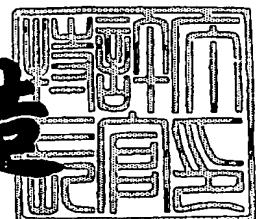
日本碍子株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3003332

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03169

【提出日】 平成12年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明の名称】 リチウム二次電池

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 楊 立

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 吉田 俊広

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特2000-089972

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、

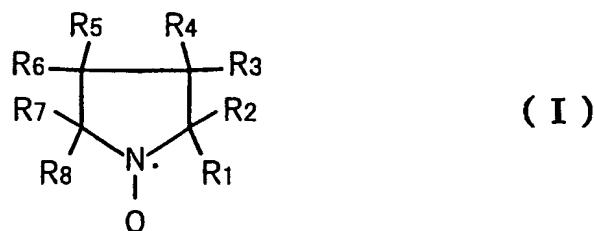
当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、

N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が含まれていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、環を一つ有する化合物である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、下記一般式(I)で表される分子構造を有する化合物である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

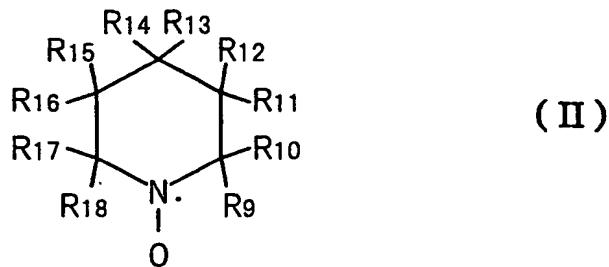
【化1】



(R₁~R₈: 水素基、若しくは炭化水素基、若しくはシアノ基)

【請求項4】 前記N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、下記一般式(II)で表される分子構造を有する化合物である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

【化2】



(R₉~R₁₈: 水素基、若しくは炭化水素基、若しくはシアノ基)

【請求項5】 N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ フリーラジカル、及び／又は、4-シアノ-2, 2, 6; 6-1-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ フリーラジカルである請求項1、2又は3に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、3-シアノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ フリーラジカルである請求項1、2又は4に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、

当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、

電解液中において、Mn²⁺供給体となる環状化合物が含まれていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】 前記Mn²⁺供給体となる環状化合物が、マンガン(II)フタロシアニン又はマンガン(II)フタロシアニン誘導体である請求項7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 電池容量が2Ah以上であることを特徴とする請求項1~8のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 車載用電池であることを特徴とする請求項1~9のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられる特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 エンジン起動用に用いられる特徴とする請求項10に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、長期安定性、サイクル特性及び信頼性に優れたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パソコン・コンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界においては電気自動車やハイブリッド電気自動車用のモータ駆動用バッテリーとして、また、電力業界においては夜間電力の保存による電力の有効利用手段として、それぞれ期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急務とされている。

【0003】 リチウム二次電池には、一般的に、正極活物質としてリチウム遷移金属複合酸化物等が、負極活物質としてハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料がそれぞれ用いられる。また、このような材料を用いたリチウム二次電池の反応電位は約4.1Vと高く、このため非水電解液として、従来の二次電池のような水系非水電解液を用いることができない。そこで、リチウム二次電池の非水電解液としては、有機溶媒にリチウムイオン(Li^+)電解質たるリチウム化合物を溶解した非水電解液が用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、非水電解液の原料となる有機溶媒には、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート、あるいは、その混合物がよく用いられる。このような有機溶媒は、電子伝導体である Li^+ 移動性が良く、電池内部の抵抗は低く抑えられ、また、電解質の溶解性も申し分ないことから、

リチウム二次電池の電解液として広く使用されている。

【0005】ところが、電池として使用し充放電を繰り返す中で、有機溶媒が電気化学反応によりラジカル化し、電解液中にラジカル分子が存在するようになることがある。そうすると、そのラジカル分子によりラジカル分解反応が開始され、連鎖的に電解液の分解が進み、エチレンカーボネート等の有機溶媒は、CO₂、CO₃²⁻等の小分子にまで分解してしまうことになる。そして、有機溶媒は電解液としての機能を失い、Li⁺の移動は阻害され、電池抵抗が上昇することになる。

【0006】そこで、特開平10-106579号公報には、非水電解液中に、窒素原子がラジカルである、ベンゼン環を3つ含む分子構造を有する化合物を添加することで、電池内のラジカル反応を抑制し、電池の内部抵抗の上昇を小さくする旨開示されている。しかし、この物質では、酸素ラジカルのみを捕獲する物であり、また、分子骨格による立体障害のため電池内に発生した酸素以外のラジカル分子との反応性も悪いことから、電解液分解の抑制にはならず、長期保存特性を必要とする電気自動車等の用途には全く適さない。

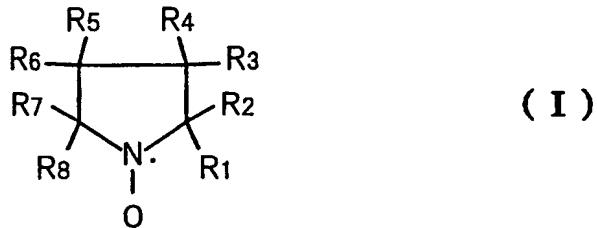
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、充放電を繰り返していく中で、非水電解液中に発生するラジカルを消滅させることにより、そして、電池を製造し終えた段階で、結果的に電極体や非水電解液に含まれることになる水分から発生するHFを不活性化する効果も加え、負極における悪質なSEI層の生成を抑制することで電池反応の阻害を抑制して、サイクル特性及び信頼性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

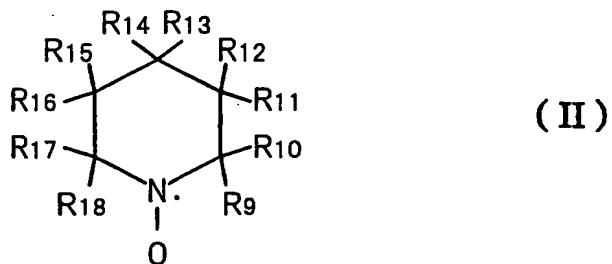
【0008】即ち、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が含まれていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0009】 本発明のリチウム二次電池において、当該化合物としては、N—Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物において環を一つ有する化合物が好適に用いられる。当該化合物の分子構造としては、下記一般式(I)で表される分子構造を有する化合物が好ましく、また、当該化合物として別の分子構造としては、下記一般式(II)で表される分子構造を有する化合物が好まれる。

【化3】



【化4】



(R₁～R₁₈: 水素基、若しくは炭化水素基、若しくはシアノ基)

【0010】 具体的に挙げると、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ フリーラジカル、4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ フリーラジカルや、3-シアノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ フリーラジカルは、特に好適に用いられる。

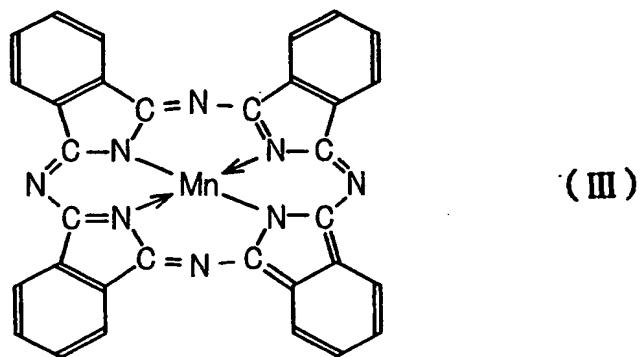
【0011】 また、本発明によれば、正極板と負極板をセパレータを介して、捲回若しくは積層してなる電極体を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、電解液中において、M

n^{2+} 供給体となる環状化合物が含まれていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0012】本発明のリチウム二次電池において、当該化合物としては、 Mn^{2+} 供給体となる環状化合物において、マンガン(II)フタロシアニン又はマンガン(II)フタロシアニン誘導体が好まれる。

具体的に挙げると、下記化学式(III)で表されるマンガン(II)フタロシアニンは、特に好適に用いられる。

【化5】



【0013】本発明において、当該化合物は、導電助剤となるアセチレンブラック等の電子伝導性粒子が分散されていることも好ましい。このような当該化合物は、電池反応に寄与することなく、しかも導電助剤を添加することにより内部抵抗の上昇は抑えられ、良好なラジカル分解抑制剤／及びHFトラップ剤となる。

【0014】本発明のリチウム二次電池は、電池容量が2Ah以上の大型電池に好適に採用される。また、車載用電池として好適に採用され、高出力を必要とするエンジン起動用電源、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン(Li^+)を生ずるリチウム化合物を電解質として含む有機溶媒を電解液として用いたものであって、電解液の劣化及びHFによる電池内腐食を抑制することで

負極において良好なSEI層のみを生成させることにより、サイクル特性の向上を図ったものである。以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明が以下の実施形態に限定されることはいうまでもない。

【0016】 本発明のリチウム二次電池は、図1において、正極板2、負極板3、セパレータ4及び非水電解液の少なくともいずれかに、N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が含まれるようにする。前記N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物は、環を一つ有する化合物が好まれる。ここで、「当該化合物が含まれる」とは、当該化合物の添加された非水電解液が、電極板2・3やセパレータ4に含浸されることにより、当該化合物が電極板2・3やセパレータ4に含まれることとなる場合や、電極板2・3やセパレータ4に予め塗布された当該化合物が、非水電解液を充填した際に非水電解液中に移動して非水電解液にも含まれることとなる場合を含むものである。

【0017】 本発明のリチウム二次電池においては、この化合物を含める方法として、(1)正極板、及び／又は、負極板を構成する電極活性物質粒子の表面上に分散、または被覆されている、(2)セパレータ表面に分散されている、(3)微細粉末化して非水電解液中に懸濁分散されている、の少なくともいずれかの方法を用いることができる。従って、これらの手段を複数併用することも、また、可能である。

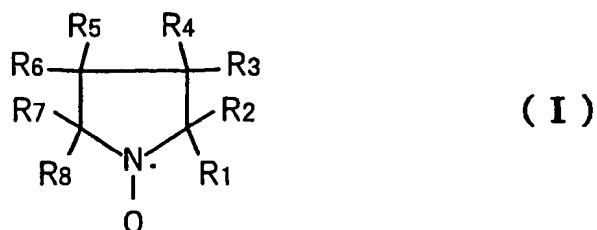
【0018】 具体的には、電極板2・3に当該化合物を含ませる方法としては、電極板2・3を、可溶な溶剤に溶かした当該化合物剤に浸漬する方法(ディッピング)や、スプレーや刷毛塗り等の方法を用いて電極板2・3に当該化合物を塗布する方法を挙げることができ、いずれの場合であっても、当該化合物を含ませて後に乾燥し、その後の電極体の作製に供する。セパレータ4表面に分散、あるいは固着させるにも、同様の方法を用いることができ、また、電解液については、当該化合物を重力沈降しない程度にまで微細粉末化して均一に当該化合物を含ませることも可能である。

【0019】 ここで、非水電解液として、予め当該化合物を添加したもの用いる方法が最も好適に採用される。この場合には、電池の組立作業工程も当該化合物の添加混合工程が増えるのみであって作業も容易であるといった利点がある

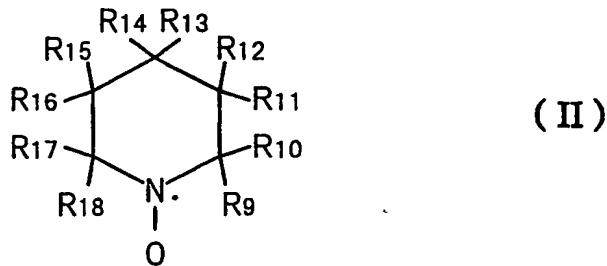
【0020】 すなわち、電池内に充填する電解液として、後述する電解質を所定の有機溶媒に溶解してなる一般的な有機溶媒の電解液に、更に、ラジカル分解抑制剤/HFトラップ剤として、当該化合物を添加したものを用いる。当該化合物の添加により、内部電極体を電池へ挿入前には、非水電解液の水分から発生したHF濃度を低下させることができが可能となる。内部電極体を電池へ挿入した後においては、電極板等に吸着していた水分から発生したHFの除去が容易に行われることとなる。そして、電池の使用を開始し充放電を繰り返していく中で、発生したラジカル分子を消滅させることができる。こうしてラジカル分子による電解液分解反応及びHFによる悪質なSEI生成反応を抑制することで、サイクル特性の向上が図られると考えられる。

【0021】 さて、次に本発明のリチウム二次電池に用いられる化合物について説明する。本発明に用いることができるN-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物としては、その分子構造として、一般式(I)で表される分子構造を有する化合物が好ましく、また、別の分子構造として、一般式(II)で表される分子構造を有する化合物が好まれる。

【化6】



【化7】



(R₁~R₁₈: 水素基、若しくは炭化水素基、若しくはシアノ基)

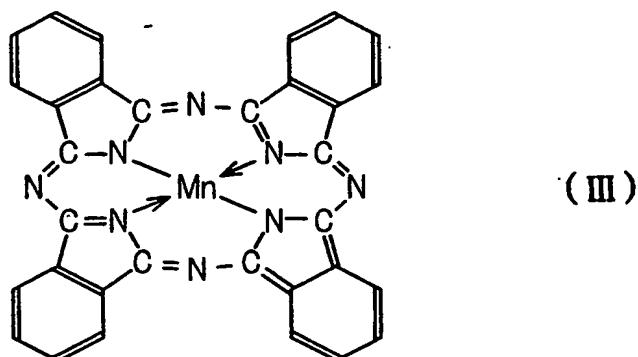
【0022】 具体的には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ フリーラジカル、及び／又は、4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ フリーラジカルや、3-シアノ-2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシ フリーラジカルを挙げることができる。これらは、分子骨格的に小さなものであり、有機溶媒から発生したラジカル分子と速やかに反応し、電解液に安定でかつ電解液中のLi⁺の移動を阻害するものではなく、当該化合物として好適に用いられる。

【0023】 また、本発明のリチウム二次電池は、正極板2、負極板3、セパレータ4及び非水電解液の少なくともいずれかに、当該正極板、当該負極板、当該セパレータ、及び当該非水電解液の少なくともいずれかに、電解液中において、Mn²⁺供給体となる環状化合物が含まれるようにする。当該化合物を電池内に含める方法は、上記と同様の方法において行うことができる。

【0024】 さて、次に本発明のリチウム二次電池に用いられる化合物について説明する。本発明に用いることができるMn²⁺供給体となる環状化合物としては、マンガン(II)フタロシアニン又はマンガン(II)フタロシアニン誘導体が好適に用いられる。

具体的には、下記化学式(III)で表されるマンガン(II)フタロシアニンを挙げることができる。これは、電解液に安定でかつ高いLi⁺導電性を示すものであり、当該化合物として好適に用いられる。

【化8】

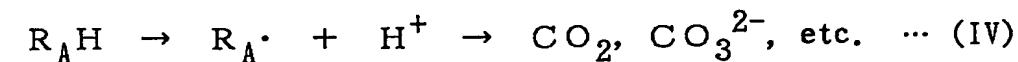


【0025】 以下、本発明において、当該化合物がラジカル分解反応を抑制する機構を説明する。

本発明において、電極体内部を満たす電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合物を用いているが、このような有機溶媒においても、電池の使用を開始し充放電を繰り返していると、充放電の際の電気反応により有機溶媒分子からラジカル分子が発生することがある。電解液が有機溶媒系の場合、一旦分解すると、これを元にもどすことはまず不可能であり、したがって、有機溶媒が分解することによりガス等が発生すると、電池の内圧が上昇し、危険な状態にもなる。

【0026】 すなわち、リチウム二次電池において、充放電を繰り返すと、電解液である有機溶媒 $R_A H$ (R_A : 炭化水素基) の一部が、下記式 (IV) のように小分子まで分解する。

【化9】



($R_A \cdot$: 電気化学反応により生じたラジカル分子)

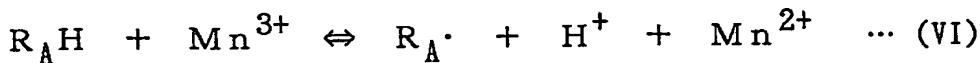
上記のようなラジカル分解反応を抑制する方法としては、下記式 (V)、(VI) で表される 1) ラジカル化合物を添加する、2) ラジカル消滅の化学平衡反応を活用する、という 2 つの方法をとることができる。

【化10】



($R_B \cdot$: 本発明により添加したラジカル環状化合物)

【化11】



【0027】 1) (式(V))においては、充放電の際に発生したラジカル分子 $R_A \cdot$ に対し速やかに反応するラジカル化合物 $R_B \cdot$ を適量添加し、ラジカルどうしを反応・結合させ、それ以上分解しないようにしてしまうという考え方である。また、2) (式(VI))においては、発生したラジカル分子 $R_A \cdot$ が、健全な有機溶媒分子及び正極活物質中から溶出したマンガンイオンと化学平衡関係となっていることを活用し、 Mn^{2+} イオンを適量添加して、化学平衡を有機溶媒の保持側に移動させてしまうという考え方である。

【0028】 そこで、本発明においては、当該化合物のN-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物が、1)の、ラジカル/ラジカル反応を引き起こすことにより、また、 Mn^{2+} 供給体となる環状化合物が、2)の、ラジカル化学平衡中に Mn^{2+} イオンを供給することにより、充放電の際に発生したラジカルを電池内より消滅させ、有機溶媒の分解を抑止することができるので、電解液を健全な状態に保持することができる。

【0029】 次に、本発明において、当該化合物がHFを不活性化する機構を説明する。

本発明における電解液は、水分を含まない非水電解液を用いているが、電池を組み立てた際、電池部材等に付着している水分を完全に取り除くことができないために、その電解液中には水分が微量ながら存在することとなる。そして、その水分により、電解液及び電解質が分解し、HFやガス(CO_2)等が発生する。

【0030】 このとき発生したHFは、電池容器や集電体の金属材料を溶解・腐食させるとともに、正極活物質を溶解して遷移金属を溶出させ、金属原子を含んだ悪質なSEI生成を誘導する。なお、電解質の水による分解は、電池が高温であるほど反応は促進され、その分解は進むことになる。SEIの生成反応は発熱反応であることから、この熱により電解質の水による分解が促進され、更にHFが生成されることになる。

【0031】 そこで、本発明においては、ルイス塩基性を示す原子、すなわち

、非共有電子対を有し電子供与性を示すN原子が、空の電子軌道を有するHFと配位的に結合してHFを当該化合物の分子構造内に固定化する。これにより、電池内のHFは不活性化され、HFによる影響を抑制することが可能となる。このことにより、電池が充放電を繰り返す中、電池自体が高温になった場合でも、当該化合物がHFを固定化していることにより、悪質なSEIの生成が抑制されることになる。

【0032】さて、本発明において、当該化合物には、アセチレンブラック等の電子伝導性粒子が分散されていてもよい。このことにより、電導度を上げ、内部抵抗の上昇を防ぐことができる。

【0033】本発明のリチウム二次電池は、溶解してリチウムイオン(Li⁺)を生ずるリチウム化合物を電解質として用いた非水電解液を用いたものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【0034】リチウム二次電池の心臓部とも言える電極体の一つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成型したセパレータを挟んだ単セル構造である。

【0035】コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる電極体の1つの構造は捲回型である。図1の斜視図に示されるように、捲回型電極体1は、正極板2と負極板3とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して正極板2と負極板3とが直接に接触しないように巻芯13の外周に捲回して構成される。正極板2及び負極板3(以下、「電極板2・3」と記す。)に取り付けられている電極リード5・6の数は最低1本あればよく、複数の電極リード5・6を設けて集電抵抗を小さくすることもできる。

【0036】電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図2に示すように、積層型電極体7は、所定形状の正極板8と負極板9とをセパレータ10を挟み交互に積層したもので、1枚の電極板8・9に少なくとも1本の電極リード11・12を取り付ける。電極板8・9の使用材料や作成方法等は、捲回型電極体1における電極板2・3等と同様である。

【0037】 次に、捲回型電極体1を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板2は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ（網）を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム（LiMn₂O₄）やコバルト酸リチウム（LiCoO₂）、ニッケル酸リチウム（LiNiO₂）等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助剤として加えられる。

【0038】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に溶剤や結着剤等を添加して作成したスラリー或いはペーストを、ロールコーティング法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要に応じてプレス処理等が施される。

【0039】 負極板3は、正極板2と同様にして作成することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0040】 セパレータ4としては、マイクロポアを有するLi⁺透過性のポリエチレンフィルム（PEフィルム）を、多孔性のLi⁺透過性のポリプロピレンフィルム（PPフィルム）で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、Li⁺の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0041】 この電極板2・3とセパレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極

板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取り付けは、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図1に示されるように、電極体1の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード5・6をそれぞれ取り付けると、電極リード5・6間の接触を防止することができ、好ましい。

【0042】 電池の組立に当たっては、先ず、電流を外部に取り出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

【0043】 次に、本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、プロピレンカーボネート（PC）といった炭酸エステル系のものや、 γ -ブチロラクチン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0044】 このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）やホウフッ化リチウム（LiBF₄）等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム（LiClO₄）といったリチウムハロゲン化物が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸化分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高いLiPF₆を用いることが好ましい。

【0045】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1～4、比較例1）

実施例1～4及び比較例1に係る電池は、LiMn₂O₄スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4重量%ほど添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて作製した正極剤スラリーを、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面にそれぞれ約100μmの厚みとなるように塗工して作成した正極板2と、これと同様の方法に加え、カーボン粉末を負極活物質として

、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面にそれぞれ約 $80\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗工して作成した負極板3とを用いて捲回型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとD ECの等容量混合溶媒に電解質としてのLiPF₆を 1mol/l の濃度となるように溶解した溶液に、表1に示すように、当該化合物を外比で、0.1質量%ほど添加したもの用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約 10Ah であった。

【0046】

【表1】

	添加物	添加量 (電解液に対する質量%)
実施例1	2,2,6,6-テトラメチル-1-ヒドロジニルオキシフリーラジカル	0.1
実施例2	4-シアノ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ヒドロジニルオキシフリーラジカル	0.1
実施例3	3-シアノ-2,2,5,5-テトラメチル-1-ヒドロジニルオキシフリーラジカル	0.1
実施例4	マンガン(II)フタロシアニン	0.1
比較例1	(無し)	—

【0047】また、サイクル試験は、図3に示される充放電サイクルを1サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。即ち、1サイクルは放電深度50%の充電状態の電池を10C(放電レート)相当の電流100Aにて9秒間放電した後18秒間休止し、その後70Aで6秒間充電後、続いて18Aで27秒間充電し、再び50%の充電状態とするパターンに設定した。なお、充電の2回目(18A)の電流値を微調整することにより、各サイクルにおける放電深度のそれを最小限に止めた。また、この耐久試験中の電池容量の変化を知るために、適宜、0.2Cの電流強さで充電停止電圧4.1V、放電停止電圧2.5Vとした容量測定を行い、所定のサイクル数における電池容量を初回の電池容量で除した値により相対放電容量を求めた。

【0048】

(評価)

図4から分かるように、本発明に係る実施例1～4の電池は、2000回のサイクル試験において、85%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられて

いない比較例1よりも極めて良好なサイクル特性を発揮した。これは、N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物及びMn²⁺供給体となる環状化合物が、有機溶媒のラジカル分解反応を抑制し、また、HFをトラップすることにより、良好なSEIを作り出し、サイクル寿命が向上したものと考えられる。

【0049】ここで、実施例1～4及び比較例1に係る電池は、上記の方法により、電池ケース内に当該化合物を含ませて調整した種々の電池構成部材を用いて作製した。また、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで十分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。

【0050】

(実施例5、比較例2)

実施例5及び比較例2にかかる電池は、LiMn₂O₄スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤たるアセチレンブラックとバインダたるポリフッ化ビニリデンを重量比で、50:2:3の比で混合したものを正極材料とし、その正極材料0.02gを300kg/cm²の圧力で直径20mmφの円板状にプレス成形して作製した正極板と、カーボンを負極板として用いてコインセル型電極体を作製し、電池ケースに収容後、非水電解液を充填して作製したものである。ここで、非水電解液としては、ECとDECの等容量混合溶媒に、電池特性劣化の原因となる水分(H₂O)を500ppm程添加し、また、当該化合物を、表2に示すように、500ppm程添加し、電解質としてLiPF₆を1mol/1の濃度となるように溶解した溶液を用いた。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約1.3mAhであった。

【0051】

【表2】

	添加物	添加量 (ppm)	含水量 (ppm)
実施例5	4-シアノ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジニオキシフリーラジカル	500	500
比較例2	(無し)	—	500

※当該化合物の添加量及び含水量は、電解液に含まれる濃度を示す。

【0052】 コインセル型電池におけるサイクル試験は、以下に示す充放電サイクルを1サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。即ち、1サイクルは1C相当の電流1.3mAで電圧4.1Vまで充電後、続いて一定電圧にてトータルで3時間の充電をし、その後電池を、1C（放電レート）相当の電流1.3mAの一定電流にて放電し、電圧が2.5Vになるまで放電した後、600秒間休止し、再度同様の充放電を繰り返すというパターンに設定した。なお、図5に示す相対放電容量（%）は、下記の数1を用いて計算したものである。

【0053】

【数1】

$$\text{相対放電容量（%）} = \text{各サイクルにおける放電容量} / \text{初回放電容量}$$

【0054】

(評価)

図5から分かるように、本発明に係る実施例5の電池は、100回のサイクル試験において、93%の容量保持率を達成し、当該化合物が用いられていない比較例2よりも極めて優れたサイクル特性を發揮した。このように意図的に水分を加えた実施例において検証したことにより、本発明により開示された化合物が、重要な電池特性であるサイクル寿命において優れた効果を發揮することが明確に実証されたこととなる。

【0055】 ここで、実施例5及び比較例2に係る電池は、捲回型電極体の場合と同じく、上記の方法により、電池ケース内に当該化合物を含ませて調整した種々の電池構成部材を用いて作製した。また、その他の部材、試験環境はすべての試料について同じとし、電池部材の乾燥は電池の組立直前まで十分に行い、電池の封止不良等による電池外部からの水分の浸入等の影響も排除した。

【0056】 なお、エンジン起動用電池、電気自動車等のモータ駆動用電池においては、発進時や加速時、登坂時等に大電流の放電が必要とされ、このときには電池温度の上昇が起こる。しかし、本発明の化合物を添加した非水電解液等を用いた場合には、電池温度が上昇した場合であっても、捕獲されたHFが、再び遊離して非水電解液中に溶け込むことが起こりがたいために、サイクル特性良好な維持が図られる。

【0057】 以上、本発明について、主に捲回型電極体を用いた場合を例に説明してきたが、本発明は電池構造を問うものでないこというまでもなく、長期的な高出力性を必要とする電池であり、容量の大きな電池に好適に採用される。具体的には、捲回型或いは積層型の電極体1, 7が用いられる電池容量が2 A h以上のものに好適に採用される。

【0058】 電池の用途も限定されるものではないことはいうまでもないが、高出力、低内部抵抗と優れたサイクル特性が要求される車載用大容量電池として、エンジン起動用、又は電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用に特に好適に用いることができる。

【0059】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のリチウム二次電池によれば、N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物及びMn²⁺供給体となる環状化合物による、それぞれのラジカル消滅反応により、電解液である有機溶媒の分解を抑制することができる。また、N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物及びMn²⁺供給体となる環状化合物の窒素原子が、HFと配位結合することにより、HFを不活性化することができる。この結果、本発明におけるリチウム二次電池は、特に高温におけるサイクル特性及び信頼性の向上が図られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 捲回型電極体の構造を示す斜視図である。

【図2】 積層型電極体の構造を示す斜視図である。

【図3】 サイクル試験における充放電パターンを示すグラフである。

【図4】 実施例1～4のサイクル試験の結果を示すグラフである。

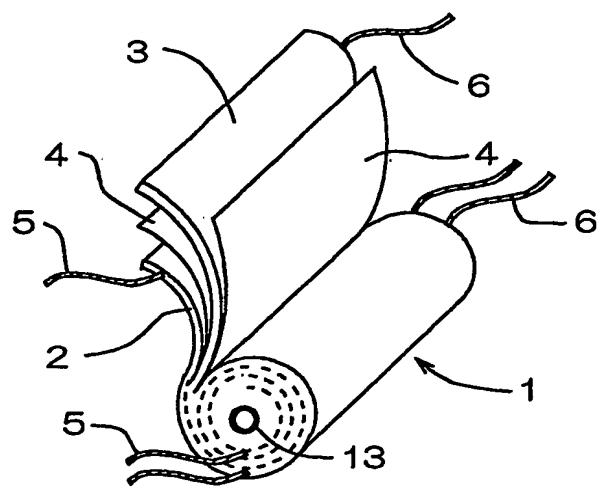
【図5】 実施例5のサイクル試験の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

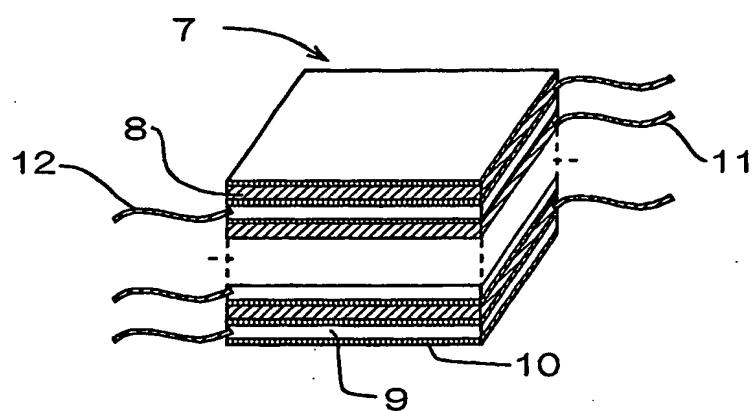
1…捲回型電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…電極リード、6…電極リード、7…積層型電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…電極リード、12…電極リード、13…巻芯。

【書類名】 図面

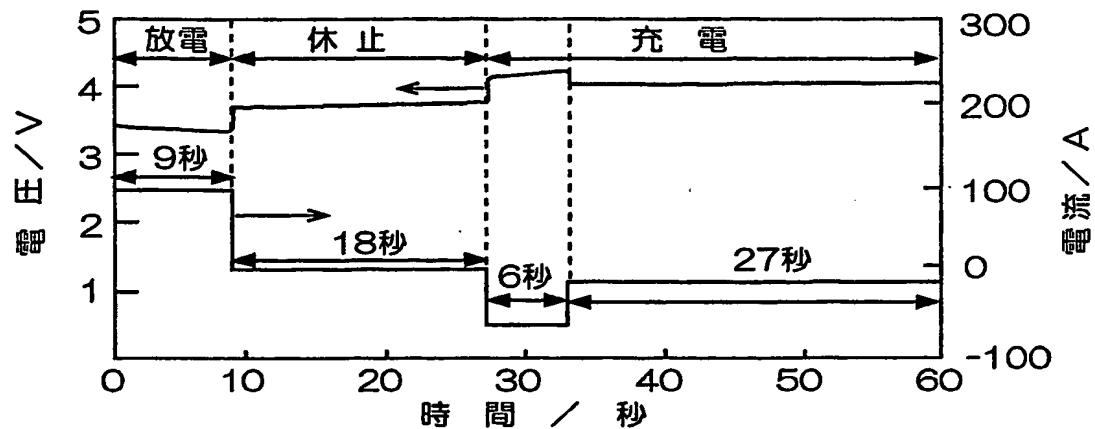
【図1】



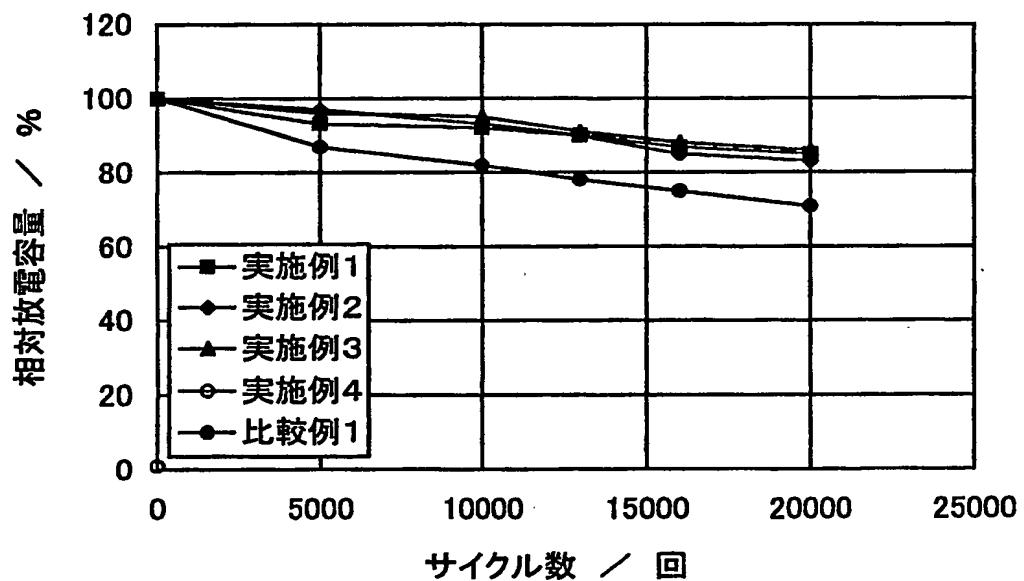
【図2】



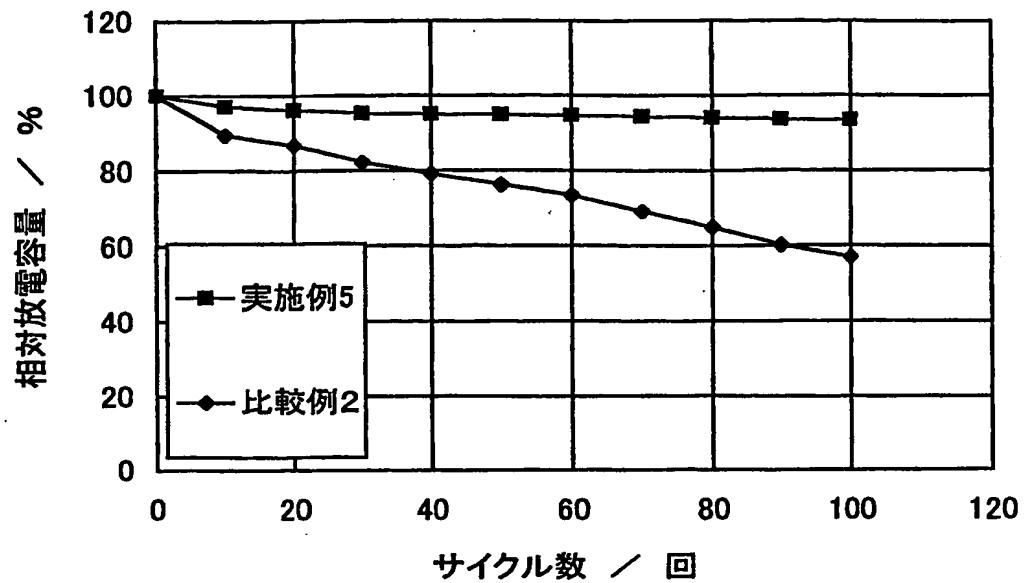
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水液電解液中に発生するラジカル分子及びHFの影響を抑えることにより、悪質なSEIの生成による電池の出力の低下を抑制し、サイクル特性を改善したリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極板2と負極板3をセパレータ4を介して、捲回若しくは積層してなる電極体1を備え、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池である。正極板2、負極板3、セパレータ4、非水電解液の少なくともいずれかに、N-Oラジカルを分子構造内に含んだ環状化合物、又は、電解液中において、Mn²⁺供給体となる環状化合物を含ませた。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社